

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-086469

(43)Date of publication of application : 20.03.2003

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

(21)Application number : 2002-185701

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.2002

(72)Inventor : FUJINO TAKESHI
KOYAMA SHIGEKI
NOGUCHI MINORU

(30)Priority

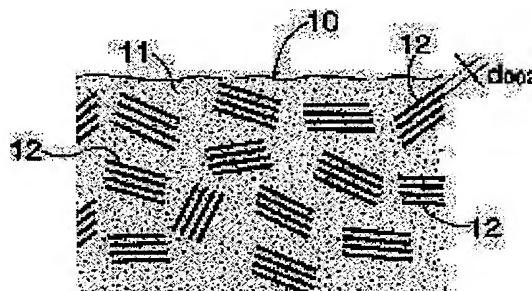
Priority number : 2001195313 Priority date : 27.06.2001 Priority country : JP

(54) CARBONIZED MATERIAL USED FOR MANUFACTURING ACTIVATED CARBON FOR ELECTRODE OF ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbonized material with a high capacitance density (F/cc), which is suitable for manufacturing an activated carbon for the electrode of an electric double-layer capacitor.

SOLUTION: The carbonized material 10 used for manufacturing the activated carbon for an electrode of an electric double-layer capacitor has in an amorphous carbon 11 a plurality of crystallites 12 having a graphite structure. The interlayer distance d_{002} of a plurality of crystallites 12 is set at $d_{002} \geq 0.347$ nm.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.08.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-86469
(P2003-86469A)

(43) 公開日 平成15年3月20日 (2003.3.20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データ* (参考)

H 0 1 G 9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-185701(P2002-185701)

(22) 出願日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(31) 優先権主張番号 特願2001-195313(P2001-195313)

(32) 優先日 平成13年6月27日 (2001.6.27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 藤野 健

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(72) 発明者 小山 茂樹

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(74) 代理人 100071870

弁理士 落合 健 (外1名)

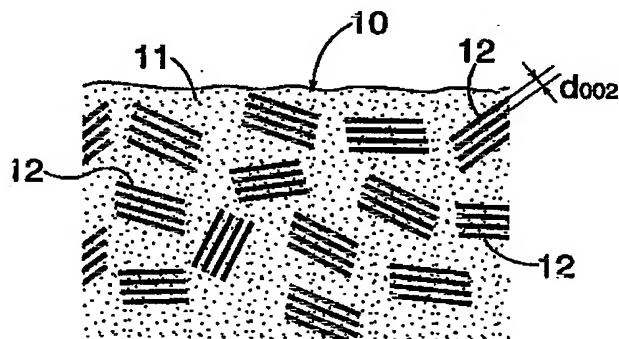
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタの電極用活性炭の製造に用いられる炭素化物

(57) 【要約】

【課題】 高静電容量密度 (F/cc) を有する、電気二重層キャパシタの電極用活性炭を生産する場合に好適な炭素化物を提供する。

【解決手段】 電気二重層キャパシタの電極用活性炭の製造に用いられる炭素化物10は、非晶質炭素11中に、黒鉛構造を有する複数の結晶子12を持つ。それら複数の結晶子12の層間距離 d_{002} は $d_{002} \geq 0.347 \text{ nm}$ に設定されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質炭素(11)中に、黒鉛構造を有する複数の結晶子(12)を持ち、それら複数の前記結晶子(12)の層間距離 d_{002} が $d_{002} \geq 0.347 \text{ nm}$ であることを特徴とする、電気二重層キャパシタの電極用活性炭の製造に用いられる炭素化物。

【請求項2】 非晶質炭素(11)中に、黒鉛構造を有する複数の結晶子(12)を持ち、それら複数の前記結晶子(12)の層間距離 d_{002} が $d_{002} \geq 0.350 \text{ nm}$ であることを特徴とする、電気二重層キャパシタの電極用活性炭の製造に用いられる炭素化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気二重層キャパシタの電極用活性炭の製造に用いられる炭素化物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の電極用活性炭は、炭素化物に賦活処理、例えばアルカリ賦活処理を施して製造されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記アルカリ賦活処理は、確立された技術であり、したがって高静電容量密度(F/cc)を有する電極用活性炭を得るためにはそれ相当の炭素化物を用いることが必要である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、高静電容量密度(F/cc)を有する電極用活性炭の生産に好適な前記炭素化物を提供することを目的とする。

【0005】前記目的を達成するため本発明によれば、非晶質炭素中に、黒鉛構造を有する複数の結晶子を持ち、それら複数の前記結晶子の層間距離 d_{002} が $d_{002} \geq 0.347 \text{ nm}$ である、電気二重層キャパシタの電極用活性炭の製造に用いられる炭素化物が提供される。

【0006】前記構造の炭素化物に、例えばアルカリ賦活処理を施すと、その比較的大なる層間距離 d_{002} に起因して、炭素化物内への溶融アルカリの浸透性が良好となり、また炭素化物外への発生ガスの排出が速やかに行われ、これにより各ロットにつき一定したアルカリ賦活処理を行って、高静電容量密度(F/cc)を有する電極用活性炭を安定して生産することが可能である。ただし、前記層間距離 d_{002} が $d_{002} < 0.347 \text{ nm}$ では前記のような電極用活性炭を安定して生産することが難しい。

【0007】また本発明によれば、非晶質炭素中に、黒鉛構造を有する複数の結晶子を持ち、それら複数の前記結晶子の層間距離 d_{002} が $d_{002} \geq 0.350 \text{ nm}$ である、電気二重層キャパシタの電極用活性炭の製造に用いられる炭素化物が提供される。

【0008】前記構造の炭素化物に、例えばアルカリ賦

活処理を施すと、その大なる層間距離 d_{002} に起因して、炭素化物内への溶融アルカリの浸透性が極めて良好となり、また炭素化物外への発生ガスの排出が一層速やかに行われ、これにより各ロットにつき一定したアルカリ賦活処理を行って、電極用活性炭の静電容量密度(F/cc)を高めると共にそれを安定化させて、その電極用活性炭の量産性を向上させることが可能である。

【0009】前記二発明において、層間距離 d_{002} の上限値は $d_{002} = 0.362 \text{ nm}$ であることが好ましい。何故ならば、 $d_{002} \geq 0.363 \text{ nm}$ とするためには酸素架橋処理を長時間に亘って行い、その酸素架橋率 D_L を $D_L > 10\%$ にしなければならないが、このような手段を採用しても電極用活性炭の静電容量密度(F/cc)に関し顕著な向上は認められず、その反面、生産性の低下を招くからである。

【0010】

【発明の実施の形態】図1において、ボタン型電気二重層キャパシタ1は、ケース2と、そのケース2内に収容された一対の分極性電極3、4およびそれらの間に挟まれたスペーサ5と、ケース2内に充填された電解液とを有する。ケース2は開口部6を有するA1製器体7およびその開口部6を閉鎖するA1製蓋板8よりなり、その蓋板8の外周部および器体7の内周部間はシール材9によりシールされている。各分極性電極3、4は電極用活性炭、導電フィラおよび結着剤の混合物よりなる。

【0011】電極用活性炭は次のような方法で製造される。即ち、炭素原料を紡糸により繊維状に成形するか、または粉碎により粉末状に形成する工程と、炭素原料に酸素架橋処理を施す工程と、酸素架橋後の炭素原料に炭素化処理を施して炭素化物を得る工程と、炭素化物に粉碎処理を施す工程と、粉碎後の炭素化物にアルカリ賦活処理を施し、次いで洗浄・ろ過・乾燥を行って活性炭を得る工程とを順次行うものである。

【0012】炭素原料としては易黒鉛化性炭素原料が用いられ、その炭素原料にはメソフェーズピッチ、コークス、石油ピッチ、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、PAN等が該当する。メソフェーズピッチの場合、その分子量 M は、 $200 \leq M \leq 2000$ 、軟化点 T_g は $T_g \leq 350^\circ\text{C}$ であることが好ましい。炭素原料の粉碎に当ってはボールミル、ジェットミル、高速回転ミル(例えばラボカッタミル)等が用いられる。

【0013】酸素架橋処理は、炭素原料において、相隣る両縮合多環芳香族化合物の両ベンゼン環相互を酸素を介し架橋するために行われる。これにより炭素化処理において炭素原料を溶融させることなく炭素化させる、つまり固相炭素化を実現して各結晶子の層間距離 d_{002} を大にすることができる。炭素原料が溶融すると、再配向が発生すると共にメソーゲンの縮合が起こるためその層間距離 d_{002} が小となる。

【0014】酸素架橋率 D_L は、炭素原料の分子構造に

よって異なるが、酸素架橋処理前の炭素原料の重量を W_1 とし、酸素架橋処理後の炭素原料の重量を W_2 とすると、 $D_L = \{ (W_2 - W_1) / W_1 \} \times 100 (\%)$ と表わされ、その酸素架橋率 D_L は $0.1\% \leq D_L \leq 10\%$ に設定される。この場合、 $D_L < 0.1\%$ では酸素架橋を行うことの意義が失われ、一方、 $D_L > 10\%$ では前記のように電極用活性炭の生産性の低下を招く。前記酸素架橋率 D_L を達成すべく、処理に当っては、酸素気流中にて、加熱温度 T を $140^\circ\text{C} \leq T \leq 350^\circ\text{C}$ に、また加熱時間 t を 10^{-3} 時間 $\leq t \leq 10$ 時間にそれぞれ設定する。この加熱温度 T は炭素原料の軟化点 T_s に基づいて設定されたものである。また酸素架橋処理は一段階または複数段階に分けて行われる。架橋剤として、例えば P_2O_5 、キノン、ヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体から得られる高分子物質、 NO_2 等を用いることもある。なお、酸素架橋処理を行わなくても活性炭を得ることは可能である。また酸素架橋に代えてイオウ架橋を行うことも可能であり、この場合、架橋促進剤を用いてもよい。

【0015】炭素化処理は、不活性ガス中にて、加熱温度 T を $500^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ に、また加熱時間 t を 10^{-3} 時間 $\leq t \leq 10$ 時間にそれぞれ設定して行われる。この場合、特に、 300°C から 500°C までの昇温過程において、昇温速度を速めると炭素化物の層間距離 d_{002} を大にすることができ、このことから昇温速度 R は $Rt \geq 200^\circ\text{C}/h$ に設定される。 $Rt < 200^\circ\text{C}/h$ では炭素化物において配向が生じ易くなり、前記層間距離 d_{002} が小となる。

【0016】この炭素化処理により、図2、3に示した炭素化物10、即ち、非晶質炭素11中に、黒鉛構造を有する複数の結晶子12を持ち、それら複数の結晶子12の層間距離 d_{002} が $d_{002} \geq 0.347\text{nm}$ である炭素化物10が得られる。またこの炭素化物の真密度 d は $1.3\text{g/cc} \leq d \leq 1.9\text{g/cc}$ であり、炭素化物がこのような真密度 d を有する、ということは、その炭素化物にアルカリ賦活処理を均一に施す上で有効である。

【0017】粉碎処理においては、ボールミル、ジェットミル、高速回転ミル（例えばラボカッタミル）等の粉碎機が用いられる。粉末状炭素化物の粒径はメジアン径 D_m にて $1\mu\text{m} \leq D_m \leq 25\mu\text{m}$ に設定され、このような整粒を行うことによりアルカリ賦活処理の効率を向上させることができる。

【0018】前記粉末状炭素化物に関するアルカリ賦活処理の処理剤としては KOH が用いられ、またその処理に当っては、不活性ガス雰囲気中にて、加熱温度 T を

$00^\circ\text{C} \leq T < 760^\circ\text{C}$ [カリウムの沸点 (約 760°C) 未満] に、また処理時間 t を 10^{-3} 時間 $\leq t \leq 10$ 時間にそれぞれ設定する。アルカリ賦活後、前記諸作業を行うことによって、図4に示すように、非晶質炭素11中に、多数の細孔13を有する電極用活性炭14が得られる。アルカリ賦活処理においては、必要に応じその前段にて脱水の目的で、加熱温度 T を $400^\circ\text{C} \leq T \leq 450^\circ\text{C}$ に、また加熱時間 t を 10^{-1} 時間 $\leq t \leq 10$ 時間にそれぞれ設定した加熱処理が行われる。

【0019】以下、具体例について説明する。

【0020】〔I〕炭素原料の選択

第1炭素原料として、軟化点 T_s が $130^\circ\text{C} \leq T_s < 200^\circ\text{C}$ であるメソフェーズピッチから軟化点 T_s が $T_s = 180^\circ\text{C}$ のものを選択した。また第2炭素原料として、軟化点 T_s が $200^\circ\text{C} \leq T_s < 250^\circ\text{C}$ であるメソフェーズピッチから軟化点 T_s が $T_s = 240^\circ\text{C}$ のものを選択した。さらに第3炭素原料として、軟化点 T_s が $250^\circ\text{C} \leq T_s \leq 290^\circ\text{C}$ のメソフェーズピッチ（三菱ガス化学社製、MPLグレード）から軟化点 T_s が $T_s = 260^\circ\text{C}$ のものを選択した。さらにまた第4炭素原料として、市販の石油ピッチであるメソカーボンピッチマイクロパウダ（MPM、アドケムコ社製、商品名）からMPM-BO、MPM-BLおよびMPM-BHの三種を選択した。これら三種のMPMは酸素架橋処理を行った上で市販されている。

【0021】〔II〕炭素化物の製造

(a) 10g の塊状第1炭素原料をラボカッタミルにより粉碎して平均粒径約 0.5mm の粉末状第1炭素原料を得た。(b) 粉末状第1炭素原料を、それが酸素と触れ易いようにオープン内の保持板上面に広げ、次いで、オープン内に空気を $10\text{L}/\text{min}$ にて供給し、昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 130°C にて 4.5 時間保持の条件で酸素架橋処理を行った。その後、粉末状第1炭素原料について酸素架橋率 D_L を求めた。(c) 酸素架橋後の粉末状第1炭素原料を炭素化炉内に設置し、窒素気流中、昇温速度 $200^\circ\text{C}/h$ 、 700°C にて 1 時間保持の条件で炭素化処理を行って炭素化物を得た。(d) 炭素化物にラボカッタミルを用いて粉碎処理を施し、メジアン径 D_m が $D_m = 25\mu\text{m}$ の粉末状炭素化物を得た。この炭素化物を例(1)とする。

【0022】次に、例(1)の場合とは製造条件を変えて、炭素化物の例(2)～(20)を製造した。表1は例(2)～(20)の製造条件を示す。この表1には例(1)の製造条件も挙げてある。

【0023】

【表1】

炭素化合物	炭素原料	炭素架構処理		炭素化処理
例(1)	第1炭素原料	処理無し		20℃/h ; 650℃-1h
例(2)		1℃/min ; 140℃-3h, 170℃-3h,		20℃/h ; 650℃-1h
例(3)		1℃/min ; 130℃-6h		
例(4)		1℃/min ; 130℃-4.5h		200℃/h ; 700℃-1h
例(5)	第2炭素原料	処理無し		20℃/h ; 700℃-1h
例(6)				200℃/h ; 650℃-1h
例(7)				200℃/h ; 700℃-1h
例(8)		2℃/min ; 200℃-6h		900℃/h ; 700℃-1h
例(9)		2℃/min ; 200℃-3h 250℃-3h		
例(10)	第3炭素原料	処理無し		20℃/h ; 700℃-1h
例(11)				900℃/h ; 750℃-1h
例(12)				200℃/h ; 700℃-1h
例(13)		2℃/min ; 250℃-3h		900℃/h ; 750℃-1h
例(14)		3℃/min ; 300℃-3h		200℃/h ; 700℃-1h
例(15)		5℃/min ; 280℃-6h		200℃/h ; 750℃-1h
例(16)		3℃/min ; 300℃-6h		200℃/h ; 700℃-1h
例(17)		3℃/min ; 300℃-20h		
例(18)	第4炭素原料	MPM-BO	炭素架構 処理済	20℃/h ; 700℃-1h
例(19)		MPM-BL		200℃/h ; 700℃-1h
例(20)		MPM-BH		

【0024】例(1)の製造において挙げられていた諸条件であって、表1の例(2)～(20)について挙げられておらず、また述べられていない諸条件は、例(1)の製造の場合と同じである。

【0025】〔III〕炭素化物に関する層間距離 d_{002} の測定

炭素化物の例(1)～(20)における結晶子の層間距離 d_{002} をX線回折測定により求めた。即ち、例(1)等を乾燥し、それをガラスセルの縦25mm、横25mmの凹みに充填して試料を調製し、その試料をX線回折装置(マックスサイエンス社製、MXP18)に設置した。

【0026】次いで、ステップスキャン法を次の条件下で行ってX線回折パターンを得た。測定角度範囲： 2θ で15～30deg. ; ターゲット：Cu ; 管電圧：40kV ; 管電流：100mA ; ステップ幅：0.05deg. ; 計数時間：1.0sec. その後、X線回折パターンを次の条件下で解析処理した。ノイズ条件：半価幅 0.5deg. ノイズレベル 5.0 ; ピーク解析：微分点数 20.0. 解析した回折線ピークから面間隔 d を求め、これを層間距離 d_{002} とした。

【0027】〔IV〕アルカリ賦活処理

(a) 10gの炭素化物の例(1)と、重量で例(1)の2倍量の純度85%KOHペレットとを十分に混合し、次いで混合物をNi製ボートに充填した。

(b) そのボートを管状炉内に設置して、窒素気流中、昇温速度200℃/h、450℃にて3時間保持、それに次ぎ、730℃にて3時間保持した。次いで、ボートを管状炉から取出して、処理粉末のHCl洗浄によるKOHの除去、温水による洗浄、ろ過および乾燥を行って平均粒径15 μ mの電極用活性炭を得た。

【0028】このようにして製造された電極用活性炭を、便宜上、例(1)とする。次に、炭素化物の例(2)～(20)を用い、前記の場合と同一条件でアルカリ賦活処理を行い、炭素化物の例(2)～(20)に対応する電極用活性炭の例(2)～(20)を製造した。

【0029】〔V〕ボタン型電気二重層キャパシタの製作

電極用活性炭の例(1)、黒鉛粉末(導電フィラ)およびPTFE(結着剤)を90:5:5の重量比となるように秤量し、次いでその秤量物を混練し、その後、混練物を用いて圧延を行うことによって、厚さ185 μ mの電極シートを製作した。電極シートから直径20mmの2枚の分極性電極3、4を切出し、これら2枚の分極性電極3、4と、直径20mm、厚さ75 μ mのPTFE製スペーサ5、電解液等を用いて図1のボタン型電気二重層キャパシタ1を製作した。電解液としては、1.8Mのトリエチルメチルアンモニウム・テトラフロオロボーレ

イト $[(C_2H_5)_3CH_3NBF_4]$ のプロピレンカーボネート溶液を用いた。例(2)～(20)を用い、前記同様の方法で、19種のボタン型電気二重層キャパシタを製作した。

【0030】〔VI〕電極用活性炭の静電容量密度
各電気二重層キャパシタについて、次のような充放電サイクルを行い、次いでエネルギー換算法にて各電極用活性炭の単位体積当りの静電容量密度 (F/cc) を求めた。充放電サイクルでは、90分間の充電および90分

間の放電を、2.7Vにて1回、2.8Vにて1回、3.0Vにて1回、さらに2.7Vにて1回、それぞれ行う、といった方法を採用した。

【0031】表2は、電極用活性炭の例(1)等に関する炭素原料の酸素架橋率 D_L 、炭素化物に関する層間距離 d_{002} および2.7Vにおける静電容量密度 (F/cc) を示す。

【0032】

【表2】

電極用 活性炭	炭素材料の酸素架橋率 D_L (%)	炭素化物に関する層間距離 d_{002} (nm)	電極用活性炭の静電容量密度 (F/cc)
例(1)	0	0.344	10.0
例(2)	0.1	0.345	13.2
例(3)	0.1	0.345	21.6
例(4)	0.1	0.347	35.6
例(5)	0	0.340	8.0
例(6)	0	0.342	9.5
例(7)	0	0.345	9.2
例(8)	3.0	0.348	31.6
例(9)	6.7	0.350	33.5
例(10)	0	0.342	10.0
例(11)	0	0.345	30.1
例(12)	0	0.346	26.8
例(13)	3.4	0.350	34.9
例(14)	6.4	0.350	32.8
例(15)	8.0	0.354	33.5
例(16)	10.0	0.362	33.5
例(17)	30.0	0.363	33.0
例(18)	0.1	0.340	7.0
例(19)	2.5	0.346	28.0
例(20)	3.8	0.350	31.1

【0033】図5は表2に基づいて炭素化物に関する層間距離 d_{002} と静電容量密度 (F/cc) との関係グラフ化したものである。表2、図5から明らかなように、例(4)、(8)、(9)、(13)～(17)、(20)の如く、炭素化物に関する層間距離 d_{002} を $d_{002} \geq 0.347$ nmに設定すると、電極用活性炭の静電容量密度 (F/cc) を高めることができる。また $d_{002} \geq 0.350$ nmに設定すると、電極用活性炭の誘電容量密度 (F/cc) を高めると共にそれを安定化させて、その電極用活性炭の量産性を向上させることができる。

【0034】この実施例では前記のような優れた電極用

活性炭を得るために、表1、2に示すように、炭素原料の酸素架橋率 D_L を $D_L \geq 0.1\%$ に設定し、また炭素処理において、昇温速度 Rt を $Rt \geq 200^\circ C/h$ に、加熱温度 T を $T \geq 700^\circ C$ に、加熱時間 t を $t \geq 1$ 時間にそれぞれ設定している。

【0035】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、前記のように構成することによって、高静電容量密度 (F/cc) を有する電極用活性炭を生産することが可能な炭素化物を提供することができる。

【0036】請求項2記載の発明によれば、前記のように構成することによって、高静電容量密度 (F/cc)

を有する電極用活性炭を量産する場合に好適な炭素化物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ボタン型電気二重層キャパシタの要部破断正面図である。

【図2】炭素化物の構造説明図である。

【図3】黒鉛構造の説明図である。

【図4】電極用活性炭の構造説明図である。

【図5】炭素化物に関する層間距離 d_{002} と単位体積当

りの静電容量密度(F/cc)との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1……………ボタン型電気二重層キャパシタ

3, 4……………分極性電極

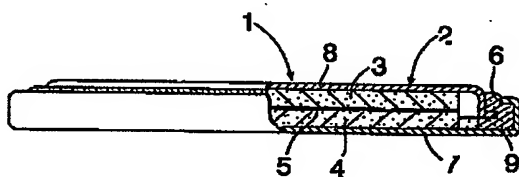
10……………炭素化物

11……………非晶質炭素

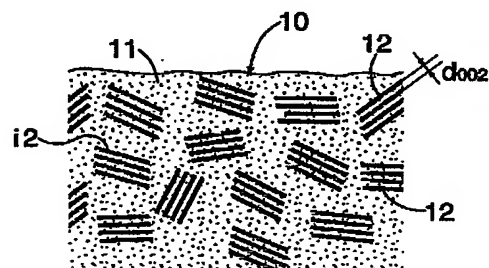
12……………結晶子

14……………電極用活性炭

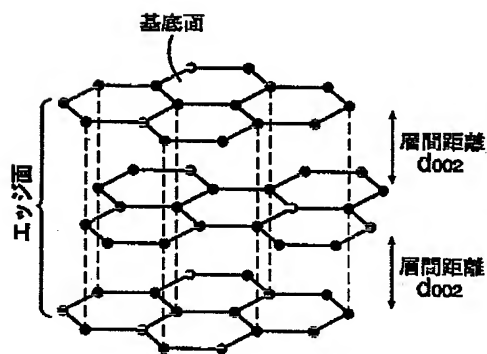
【図1】



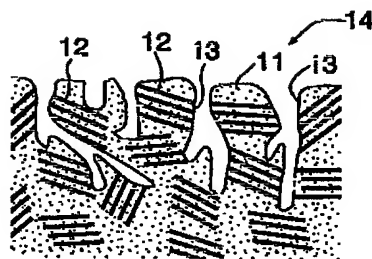
【図2】



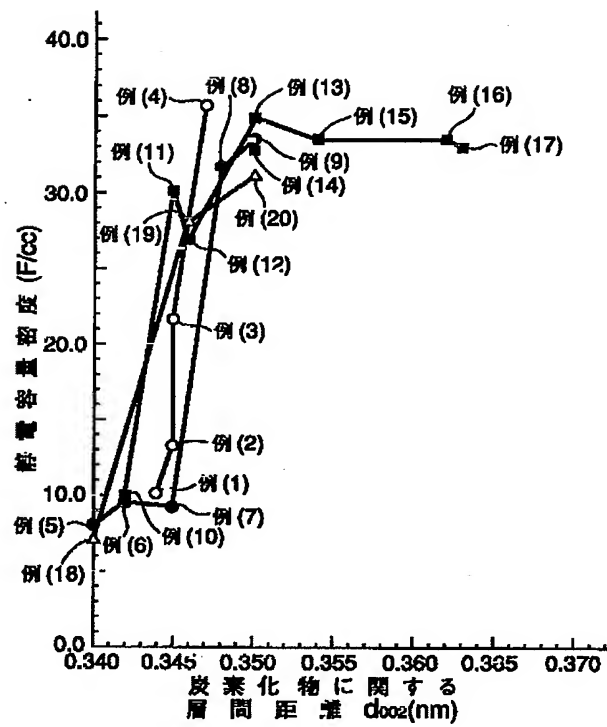
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 野口 実
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内